
SOIL CHEMISTRY



V. L. Samokhvalova  Cand. Sci. (Agri.), Sen. Res. Sci.

Y. A. Pogromskaya

A. I. Fateev Dr. Sci. (Agri.), Professor

S. G. Zuza

V. A. Zuza Cand. Sci. (Agri.), Res. Sci.

*National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute
for Soil Science and Agrochemistry»,
Chaikovska str., 4, 61024, Kharkov, Ukraine*

UDK 631.445.4:631.15;

504.53.06: 504.054. 272


ENVIRONMENTAL REMEDIATION OF SOILS POLLUTED MAINLY CADMIUM, ZINC, AND COPPER

Abstract. The method of remediation of soil technogenic polyelemental contaminated mainly Cd, Zn and Cu, where due to the use as a sorbent - ameliorants compounds of iron (II) and phosphate fertilizers in a certain ratio in accordance with the level of contamination of soils, increase in the efficiency of their environmental rehabilitation and recovery 's natural buffer properties, through influence on the processes of different hazard classes heavy metals migration and trophic regime in the soil, and of the plants productivity with higher rates of ecological safety. The technical result of the elaboration method is to accelerate the processes of heavy metals physical and chemical fixation by making joint structuring improver of inorganic type together with mineral substrates that are effectively reduce toxicity of pollutants, optimization and restoration of the environmental state of the soil-plant system, its resistance to pollution by heavy metals.

The elaboration of the method involved the improvement of the known method, accelerated of the of physical-chemical fixation processes of heavy metals different hazard classes by application of soil improver of inorganic type compatible with the type of inorganic mineral substrates, which enables for effective impact on expanding the range of heavy metals different hazard classes unable to migration into adjacent soil environment and on their mobility, to provide optimization and restoration of the soil-plant system ecological state, its resistance to heavy metals pollution.

Distinctive features and benefits of the proposed technical solution, compared with known techniques and approaches are the following: ensuring the effective reduction of the heavy metals toxicity of danger various classes with optimal conditions of physical and chemical adsorption mainly Cd, Zn and Cu by simultaneous restoration of natural soil properties (elemental composition, physical and chemical properties for the improvement of organic matter and soil trophic mode) and an allowance of the soil nutrients; resource costs reduce complexity and implementation procedures for environmental rehabilitation of contaminated soils at different levels of heavy metals pollution in areas of impact sustainable sources influence of technogenic emissions due to the accuracy of the determining the ratio of soil improvers inorganic type doses and fertilizers, effective impact of the proposed composition of the first year of application and prolongation of validity up to 5 years.

Key words: heavy metals (cadmium, zinc, copper), technogenic pollution of soils, the method, remediation.

 Tel.: +038057-704-16-69. E-mail: v.samokhvalova@mail.ru

DOI: 10.15421/041404

УДК 631.445.4:631.15;
504.53.06: 504.054. 272

В. Л. Самохвалова канд. с.-х. наук, стар. науч. сотр.
Я. А. Погромская
А. И. Фатеев д-р с.-х. наук, проф.
С. Г. Зуза
В. А. Зуза канд. с.-х. наук, науч. сотр.

*Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии
им. А. Н. Соколовского», ул. Чайковская, 4, 61024, г. Харьков, Украина,
тел.: +038057-704-16-69, e-mail: v.samokhvalova@mail.ru*

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАБИЛИТАЦИЯ ПОЧВ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО КАДМИЕМ, ЦИНКОМ И МЕДЬЮ

Обоснован способ ремедиации почвы техногенно полиэлементно загрязненной преимущественно Cd, Zn и Cu, в котором за счет использования в качестве сорбент - мелиоранта соединений сульфата железа (II) и фосфорных удобрений в определенном соотношении в соответствии с уровнем загрязнения почв обеспечивается повышение эффективности их экологической реабилитации и восстановления их природных буферных свойств путем влияния на процессы миграции тяжелых металлов различных классов опасности и трофического режима в почвах, и продуктивности растений с повышенными показателями экологической безопасности. Техническим результатом разработанного способа является ускорение процессов физико-химической фиксации тяжелых металлов путем совместного внесения структуроулучшателя неорганического типа вместе с минеральными субстратами, обеспечивается эффективное снижение токсичности загрязнителей, оптимизация и восстановление экологического состояния системы почва-растение, ее устойчивость к загрязнению тяжелыми металлами.

Ключевые слова: *тяжелые металлы (кадмий, цинк, медь), техногенное загрязнение почв, способ, ремедиация.*

УДК 631.445.4:631.15;
504.53.06: 504.054. 272

В. Л. Самохвалова канд. с.-г. наук, стар. науч. співр.
Я. А. Погромська
А. І. Фатєєв д-р с.-г. наук, проф.
С. Г. Зуза
В. О. Зуза канд. с.-г. наук, науч. співр.

*Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії
ім. О. Н. Соколовського», вул. Чайковська, 4, 61024, м. Харків, Україна,
тел.: +038057-704-16-69, e-mail: v.samokhvalova@mail.ru*

ЕКОЛОГІЧНА РЕАБІЛІТАЦІЯ ҐРУНТІВ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ПЕРЕВАЖНО КАДМІЄМ, ЦИНКОМ ТА МІДЬЮ

Обґрунтовано спосіб ремедиації ґрунту техногенно поліелементно забрудненого переважно Cd, Zn і Cu, у якому за рахунок використання як сорбент-меліоранту сполук сульфату заліза (II) і фосфорних добрив у певному співвідношенні за градацією забруднення ґрунтів забезпечується підвищення ефективності їх екологічної реабілітації та відновлення їх природних буферних властивостей шляхом впливу на процеси міграції важких металів різних класів небезпечності і трофічного режиму у ґрунтах та продуктивності рослин з підвищеними показниками екологічної безпеки. Технічним результатом розробленого способу є прискорення процесів фізико-хімічної фіксації важких металів шляхом сумісного внесення структурополіпшувача неорганічного типу разом з мінеральними субстратами, забезпечується ефективне зниження токсичності забруднювачів, оптимізація і відновлення екологічного стану системи ґрунт-рослина, її стійкість до забруднення важкими металами.

Ключові слова: *важкі метали (кадмій, цинк, мідь), техногенне забруднення ґрунтів, спосіб, ремедиація.*

ВСТУП

Екологічна реабілітація ґрунтів забруднених важкими металами (ВМ) та відновлення їх родючості є актуальною задачею та однією з найбільш складних наукових проблем сучасності (Samokhvalova, 2007). Задля екологічної реабілітації забруднених ґрунтів у світі застосовують два принципово різних підходи. *Перший* – очищення (деконтамінація), що передбачає екстрагування шкідливих компонентів з ґрунтів, їх знешкодження з подальшою утилізацією поза ґрунту будь-яким відомим способом. *Другий* – засновано на зниженні активності та токсичності (детоксикації) забруднення на місці, безпосередньо у ґрунті, наприклад, шляхом його нейтралізації, розкладання (деструкції), зв'язування тощо, або локалізації забруднювачів у ґрунті за рахунок створення навколо аномалії захисного екрану, що перешкоджає подальшому поширенню забруднень.

Для управління ґрунтовими ресурсами недостатньо інформації, що викладено у відомих закордонних нормативних, довідкових та технічних джерелах інформації, в яких не ураховано соціальні та природні умови України (насамперед ґрунтово-кліматичні), тому іноземні розробки потребують всебічного докорінного аналізу для вирішення питання доцільності їх впровадження у практику та унеможливлення прийняття невірних технічних рішень.

Актуальним та важливим як в теоретичному плані, так і в прикладному аспекті втілення є розроблення нових способів ремедіації техногенно забруднених ВМ ґрунтів за створення умов для поліпшення їх екологічного стану і запобігання зниженню рівня продуктивності ґрунтів та рослин, погіршенню їх якості. Сучасне використання ремедіантів обмежено їх малою різноманітністю та вузькою сферою можливого застосування (Samokhvalova, 2012, 2013, 2014). Мінімізувати витрати при нормативній якості детоксикації ґрунтів можливо створенням і впровадженням нових способів та інтенсивних технологій відтворення родючості ґрунтів для реабілітації забруднених територій. Ураховуючи різну вартість жоден з відомих способів не є технологічно універсальним. Наш погляд, оптимальним буде компромісне сполучення технологічних і організаційних рішень, що забезпечують прийнятне співвідношення «якість очищення – ціна» з позицій охорони ґрунтів й інвестицій на їх екологічну реабілітацію.

Аналіз та ранжування відомих сучасних способів екологічної ремедіації системи ґрунт-рослина моно- та поліелементно забрудненої ВМ представлено у попередніх науково-методичних та науково-технічних розробках (Fateev, Samokhvalova, 2007, 2012, 2013). Результат їх аналізування свідчить, що близьким за суттю до розробленого технічного рішення є спосіб реабілітації техногенно забрудненого ґрунту за хімічного зв'язування катіонів ВМ у нерозчинні сполуки за допомогою сорбент-меліорантів, в якості яких використовують карбонати та сульфіді калію (Kramarev, 2003). Проте спосіб має суттєвий недолік, адже сполуки, що утворюються як результат взаємодії солей калію з катіонами ВМ, наприклад, карбонат – сульфід – сульфат Cd, карбонат – сульфід – сульфат – фосфат Cu та карбонат – сульфід – сульфат Zn, мають високу розчинність у ґрунтах, що потребує відповідно підвищення доз внесення калійних сполук, що збільшує ризик порушення механізмів підтримання оптимальних параметрів родючості ґрунтів. До того ж глинисті фракції важких за гранулометричним складом ґрунтів (суглинисті та глинисті) у порівнянні з піщаними та супіщаними є добре забезпеченими сполуками калію, а більшість солей калію, що використовуються як мінеральні субстрати, є фізіологічно кислими. Тому додаткове їх привнесення у забруднені ВМ високобуферні ґрунти стимулює подальший дисбаланс макро- та мікроелементів, що знижує ефективність використання калійних сполук як детоксикантів ВМ, стимулює збільшення ризику забруднення рослинної продукції внаслідок підвищення рухомості і міграції таких елементів-забруднювачів як Cu, Cd і Zn; збільшення вилуговування Ca^{2+} і Mg^{2+} у системі ґрунт-рослина. Тому для попередження можливої негативної дії калійних сполук необхідним є додаткове проведення вапнування та внесення азотних і фосфорних добрив, які містять кальцій (елемент-структуроутворювач), що значно підвищує трудомісткість і ресурсовитратність проведення реабілітації забруднених ВМ ґрунтів.

Відомо інший спосіб очистки та відновлення родючості (оптимізація структурного стану) забруднених ґрунтів за рахунок зв'язування рухомих форм ВМ мінеральними субстратами на основі природних сорбентів (Chernyakhovsky, 2003). Спосіб передбачає внесення глинистих мінералів (монтморилоніт та палигорськіт) у дозі 2 т/га у малородючі (піщані, супіщані) сильно забруднені ґрунти. Одним із недоліків такого способу є обмеженість його використання на високобуферних ґрунтах внаслідок унеможливлення впливу на природну сорбційну здатність таких ґрунтів внесенням недостатньої дози 2 т/га (0,07 % від маси орного шару ґрунту) глинистих мінералів. Адже відомо, що ґрунти важкого гранскладу (суглинисті, глинисті) містять значно більші кількості мінералів монтморилонітової групи в орному шарі (ґрунти підзолистого ряду – від 1 % до 2 %, чорноземи – від 15 % до 25 % від маси орного шару). Іншим недоліком є те, що палигорськіт за характерного рН < 6 для піщаних і супіщаних ґрунтів характеризується значною розчинністю, а за лужних умов є малорозчинним (Sokolova, 2005). Таким чином, спосіб не враховує буферні властивості ґрунтів і склад та характер забруднення, що призводить до зниження ефективності їх екологічної реабілітації.

Найбільш близьким за механізмами екологічної реабілітації ґрунту, забрудненого ВМ, технологічним виконанням і результатами, що досягаються, є спосіб екологічної реабілітації забрудненого ґрунту, який включає використання спеціального складу на основі мінерального азотного добрива – карбаміду (сечовини), природного силікагелю та глауконіту за наступного співвідношення компонентів: карбамід (сечовина) 0,3; природний силікагель – 30,0; глауконіт – 69,7 мас. % (Ponomarenko, 2010). Ефективність детоксикації ВМ досягається за рахунок збільшення здатності до адсорбції забруднюючих речовин на розробленому складі за одночасного суттєвого зниження їх токсичності. Проте, використання запропонованого у прототипі виду азотного добрива на карбонатних та лужних ґрунтах супроводжується значними втратами азоту з добрива внаслідок звітрювання аміаку із вуглекислого амонію, що легко розкладається на повітрі та у ґрунті, внаслідок дії ферментів ґрунтових бактерій. Окрім того, за ефективної очистки забруднених ґрунтів від ВМ до рівнів нормативно встановлених ГДК їх вмісту у ґрунтах необхідним є використання значної кількості глауконіту, як сорбенту забруднювачів, що призводить до суттєвого збільшення всіх витрат ресурсів. До того ж суттєвим недоліком складу є те, що внесення силікагелю у ґрунт не апробовано за умов одночасного впливу різних ґрунтово-кліматичних особливостей і фактору забруднення ВМ. Отже запропонований комплексний склад детоксикантів ВМ ґрунту є малоефективним внаслідок значного зниження процесів фізико-хімічної адсорбції ВМ у ґрунтах з нейтральними і лужними властивостями, що призводить до значного уповільнення утворення стійких орґано-мінеральних комплексів у ґрунтах, збільшення ризику міграції забруднювачів до рослин, зниження надходження макро (азот, фосфор) – та мікроелементів (Fe, Co, Mn). Таким чином, на фоні тривалого внесення азотних добрив, є ризик виникнення негативного явища щодо зменшення вмісту аморфного заліза як структуроутворювача у ґрунті, пептизація і вилучення глинистих колоїдів, що може призвести до руйнації ґрунтово-поглинального комплексу, втрати агрономічної цінної структури ґрунту і ґрунтової родючості, стійкості ґрунтів до забруднення ВМ. До того ж, ВМ та мікроелементи (МЕ) з перемінною валентністю та амфотерними властивостями є антагоністами іншим макро- та МЕ, відповідно мають різну токсичність у ґрунтах і рослинах. Токсичність металів із змінною валентністю (Cu, Fe) у ґрунті залежить від валентності багатовалентного металу, що значно впливає на його фітотоксичність і доступність рослинам. Так, якщо амфотерний елемент (наприклад Zn) є складовою аніону, то він практично не фіксується ґрунтовими колоїдами, що переважно несуть негативний заряд і має високу токсичність, а у випадку, коли елемент виступає у ролі катіону він фіксується у ґрунті та має малу токсичність. Тому, за таких умов, необхідним є додаткове внесення у ґрунт як структуроутворювачів (сполук заліза) так і регуляторів сорбційних процесів ґрунту (фосфорні добрива, сполуки заліза), що призводить до переведення Cd, Zn і Cu у

мінеральні фосфатні форми за одночасного гальмування процесів утворення структурних сполук заліза з великою питомою поверхнею на початку вегетації рослин.

Мета досліджень – удосконалення відомого способу екологічної реабілітації ґрунту техногенно забрудненого переважно Cd, Zn та Cu за рахунок прискорення процесів фізико-хімічної фіксації ВМ різних класів небезпеки шляхом сумісного внесення структурополіпшувача неорганічного типу разом з мінеральними субстратами, що дає можливість ефективно вплинути на розширення спектру ВМ різних класів небезпечності, нездатних до міграції у суміжні з ґрунтом середовища та на їх рухомість, забезпечити оптимізацію і відновлення екологічного стану системи ґрунт-рослина, її стійкість до забруднення ВМ.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Розроблення способу включало: *проведення патентного пошуку* згідно з ДСТУ 3575-97; *польовий етап* – ґрунтово-геохімічні дослідження на локальному і регіональному рівнях, в тому числі, за умов сталого впливу джерел атмотехногенних емісій забруднення неорганічної природи ВАТ «Укрцинк» та діючого шахтного відвалу (герикон) м. Дзержинська Донецької області; *аналітичний етап* – визначення рівнів вмісту рухомих форм МЕ і ВМ у чорноземних ґрунтах різної буферної здатності за використання екстрагентів ацетатно-амонійного буферного розчину з рН 4,8 та 1n HCl згідно з чинними ДСТУ 4770.1:2007 – ДСТУ 4770.9:2007; *камеральний етап* – оцінювання мікроелементного статусу ґрунтів за експертного оцінювання нормативно-довідкової документації, статистична обробка отриманих даних.

Об'єкти патентного пошуку – об'єкти авторського права, які запатентовано в Україні та країнах СНД, ЄС в площині поставленої мети. Предмет пошуку – спосіб в цілому; окремі операції (етапи) способу, що є самостійним патентоспроможним об'єктом; способи їх одержання і галузь застосування; обладнання, що використовують для здійснення способу. Методи досліджень – експертна оцінка, аналізування, співставлення.

Об'єкти дослідження – ґрунти Лісостепової і Степової природно-кліматичних зон України за впливу забруднення ВМ та за його відсутності; інактиватори токсичності органічної та неорганічної природи; способи, прийоми та заходи щодо ремедіації забруднених ґрунтів. Методи досліджень – універсальні загальнонаукові методи, методи теоретичного аналізу, системний та екосистемний підходи, ландшафтно-геохімічні, лабораторно-аналітичні; статистичні методи обробки даних, експертне оцінювання нормативно-довідкової документації.

Ремедіанти (сульфат заліза (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), фосфорні та азотні мінеральні добрива) одноразово вносили у ґрунт відповідно до встановлених рівнів поліелементного забруднення ґрунту ВМ (Cd, Zn та Cu). Сульфат заліза вносили у ґрунт у сухому вигляді та необхідних дозах 300–600 кг/га (за помірного рівня забруднення), 1200–2400 кг/га (за небезпечного рівня забруднення) одноразово терміном до 5 років. Меліорант внесено одноразово сумісно з туками у передпосівну культивування. Мінеральні добрива (аміачна селітра з вмістом 34 % N; гранульований амофос – 12 % N у амонійній формі, 52 % P) було внесено у стартовій нормі $\text{N}_{45}\text{P}_{60}$ діючої речовини у ґрунт з послідуочим їх щорічним внесенням протягом двох ротаций сівозміни: ячмінь ярий – соняшник – ячмінь ярий – соняшник. Внесення сорбент-меліорантів проведено відповідно до методичних рекомендацій щодо обґрунтування ГДК вмісту хімічних речовин у ґрунті (Methodical recommendations, 1982), внесення мінеральних добрив – за використання існуючих методичних рекомендацій (Vlasyuk, Dmitrenko, 1962).

Оцінювання ефективності екологічної реабілітації ґрунту проводять за вмістом рухомих форм елементів-забруднювачів, використовуючи показник ступеня очищення ґрунту (K_o , %), який визначають за формулою:

$$K_o = (100 - C \times 100 / C_o),$$

де: C_0 – вміст металу в ґрунті до реабілітації (мг/кг); C – вміст металу в ґрунті після його реабілітації (мг/кг).

Оцінку якісних та кількісних фізико-хімічних змін ґрунту проведено з використанням методів дослідження забруднених ґрунтів: методу Горбунова (1976) для визначання колоїдних фракцій ґрунту; методу Тама для визначання Fe аморфного (1980); ДСТУ 4289:2004 для визначання водорозчинного вуглецю, методу Егорова – для лужнорозчинного гумусу ґрунту (1986).

Моніторинг екологічного стану та продуктивності агрофітоценозів проведено визначенням якісних та кількісних характеристик врожаю культур сівозміни, колоїдного та гумусного складу ґрунту, особливостей фракційного перерозподілу ВМ в ґрунті, та визначенням міграції забруднювачів в рослини за вмістом ВМ у соломі тест-культури ячмінь ярий (*Hordeum vulgare*).

Для розробки нового технічного рішення щодо ремедіації техногенно забруднених ВМ ґрунтів використано фондові матеріали ґрунтово-геохімічних обстежень лабораторії охорони ґрунтів від техногенного забруднення щодо природного вмісту валових і рухомих форм МЕ у ґрунтах, дані еколого-агрохімічної паспортизації земель територіальних центрів ДУ «Інститут охорони ґрунтів» МінАП та продовольства України, використано інформаційні дані звітів з НДР Донецького відділу родючості ґрунтів ННЦ ІГА (Bayrak, 2001; Research scientific reports, 2004, 2005).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За проведення довгострокових польових досліджень в зонах техногенного впливу емісії ВМ нами було встановлено, що внесені у ґрунт сульфат заліза (II) і мінеральні добрива у різних дозах по-різному взаємодіють з металами-токсикантами в залежності від хімічних особливостей останніх. Відносно поліелементного забруднення ґрунтів переважно Cd, Zn, Cu, ефективність детоксикації підвищується саме за комбінування внесення у дозах та періодичності, що пропонуються у заявленому способі ремедіації.

За введення у ґрунт сульфату заліза (II) в умовах зволоження та присутності кисню відбувається його окиснення з наступним утворенням аморфних колоїдів та мінералів заліза (наприклад, феригідриту), фізико-хімічні властивості та подальша трансформація яких визначає ефективність детоксикації ВМ. Так, за змінних режимів температури, зволоження та окисно-відновлюваних умов відбувається співосадження мінералів заліза з іонами ВМ, з утворенням термодинамічно стійких мінеральних форм (Vodyanitsky, 2002, 2010).

Мінеральні добрива при сумісному застосуванні з меліорантом за рахунок зміни співвідношень P:Fe та N:Fe у ґрунті суттєво впливають на швидкість коагуляції та мінералізації сполук заліза. Азотні добрива – у більшій мірі за рахунок утворення розчинних нітратів, фосфорні – за рахунок переведення заліза у мінеральні фосфатні форми. Таким чином, процес утворення нових структурних сполук заліза та співосадження мінералів Fe з ВМ гальмується. На початку вегетації, коли ґрунт насичений NP, гальмуючий вплив суттєвий. Після виносу з врожаєм макроелементів переважний напрямок процесів – структуруючий, оптимальний для фіксації Cd, Zn і Cu у ґрунті, що зумовлено їх хімічними особливостями. Крім того, мінеральні та аморфні форми заліза мають велику питому поверхню, що зумовлює їх суттєву ємність та інтенсивність поверхневих сорбційних і каталітичних процесів. У зв'язку з цим механізм детоксикації ВМ, крім співосадження, включає окисні ефекти на поверхні оксидів заліза та ізоморфне заміщення іонів заліза двох і трьохвалентними катіонами ВМ.

Перемінні поверхневі заряди мінералів і аморфних форм заліза сприяють сорбції й аніонних форм амфотерних елементів-забруднювачів та елементів із сталою (Zn^{II} , Cd^{II}) і змінною валентністю (Cu^I , Cu^{II}). Також зниженню рухомості ВМ сприяють катіони макроелементів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ та ін.), які містяться у мінеральних добривах та є антагоністами ВМ і перешкоджають надходженню токсичних

елементів до рослин. Поліпшення збалансованості режиму поживних речовин забрудненого ВМ ґрунту та, відповідно, й живлення рослин забезпечує інтенсифікацію та прискорення росту рослин, що сприяє прояву ефекту «біологічного розбавлення», результатом чого є збільшення продуктивності культур за зниження концентрації ВМ у рослинах. Таким чином, за рахунок узгодження структурних та функціональних властивостей ґрунтів, впливу на процеси міграції ВМ і трофічний режим у ґрунтовій системі забезпечується технічний результат – інтенсифікація процесу екологічної ремедіації забруднених ВМ ґрунтів.

На основі результатів ґрунтово-геохімічних досліджень за умов сталого впливу джерел поліелементного забруднення визначено вміст легкодоступних рослинам (що екстрагуються амонійно-ацетатним буфером ААБ рН 4,8) та обмінних (що екстрагуються 1н НСІ) форм ВМ у ґрунтах різної буферної здатності на локальному та регіональному рівнях. На підставі отриманих даних, згідно з діючими нормативами і методичною базою, використовуючи показник сумарного забруднення (Z_c) та фонові рівні вмісту ВМ для ґрунтів степової природно-кліматичної зони України (Fateev, Samokhvalova, 2012) здійснено оцінювання екологічного стану ґрунтів. Отримано величини, що характеризують локальні зони забруднення ґрунтів валовими і рухомими формами ВМ (*небезпечний рівень забруднення* – $Z_{c \text{ вал. форми}} = 16,7$ (8); $Z_{c \text{ ААБ з рН 4,8}} = 185$ (9); $Z_{c \text{ 1нНСІ}} = 29,7$ (6); *помірний рівень забруднення* – $Z_{c \text{ вал. форми}} = 10,8$ (8); $Z_{c \text{ ААБ з рН 4,8}} = 8,4$ (5); $Z_{c \text{ 1нНСІ}} = 7,3$ (5)).

Результатами проведених досліджень підтверджується ефективність реабілітації забруднених ґрунтів (рис. 1, табл. 1–7). Отримані показники характеризують ефективність використання сульфату заліза (II) сумісно з азотними і фосфорними добривами для екологічної реабілітації техногенно забрудненого ВМ ґрунту. Так, коефіцієнт ефективності реабілітації ґрунту K_o від рухомих форм ВМ (легкорухомі, обмінні) за різних рівнів забруднення становить від 11 % до 49 % (табл. 1).

Таблиця 1

Ефективність ремедіації ґрунту за різних рівнів його забруднення рухомими формами ВМ

ВМ	Коефіцієнт ефективності реабілітації ґрунту відповідно до рівнів забруднення та застосованих заходів зниження вмісту рухомих форм ВМ, K_o , %			
	помірний рівень		небезпечний рівень	
	легкорухомі	обмінні	легкорухомі	обмінні
Cd	30	29	33	46
Zn	36	11	41	33
Cu	49	37	28	24,5

Застосоване у способі комбінування ґрунтополіпшувачів забезпечує якісні та кількісні фізико-хімічні зміни у забрудненому ВМ ґрунті (табл. 2–4). Так, внесення

Таблиця 2

Ефективність варіантів ремедіації забрудненого ґрунту за впливу на показники гумусного його стану

Варіанти реабілітації	Водорозчинний вуглець, мг/100 г ґрунту	Лужнорозчинний гумус, мг/100 г ґрунту	Водорозч. вуглець Лужнорозч. гумус
Контроль – техногенно забруднений ґрунт	17,64	37,38	0,47
2400 кг/га FeSO ₄	19,16	29,00	0,66
2400 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	15,28	34,97	0,44

сульфату заліза (II) разом з мінеральними добривами позитивно впливає на стан органічної речовини техногенно забрудненого ґрунту (табл. 2, *рисунок*). Зниження відношення вмісту водорозчинного вуглецю до вмісту лужнорозчинного гумусу свідчить про зменшення лабільності органічної речовини, що є індикатором відновлення гумусу.

Встановлено зменшення вмісту аморфного заліза та зниження відношення кількості сумарної колоїдної фракції до кількості залишку при абсолютному збільшенні залишкової фракції (табл. 3) свідчить про поліпшення структури ґрунту та є позитивним фактором у формуванні його екологічної стійкості та відновлення родючості.

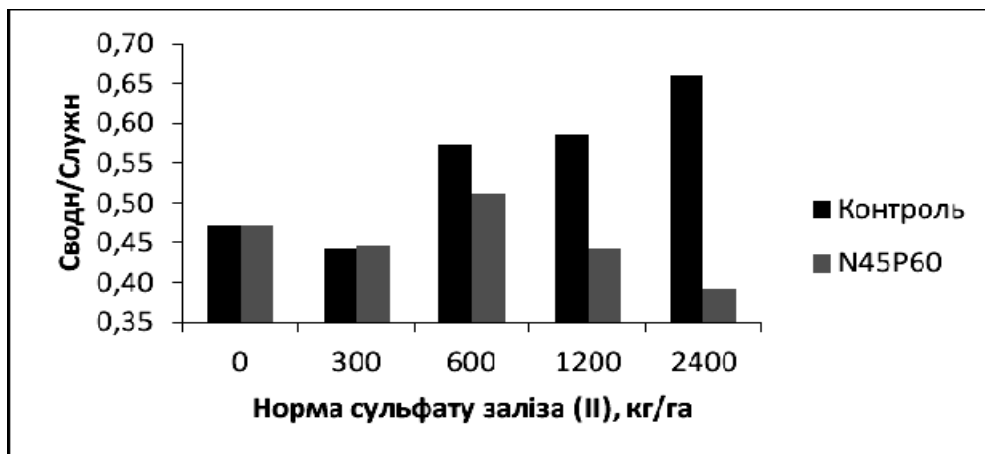


Рис. 1. Ефективність ремедіації забрудненого ґрунту за впливу на відновлення його гумусного стану

Таблиця 3

Вплив ремедіантів на фізико-хімічні показники забрудненого ґрунту та вміст аморфного заліза

Варіанти реабілітації	Fe аморфне, мг/100 г ґрунту	Колоїдні фракції, %				Залишок	Сума колоїдів	Сума Залишок
		водяна група	I	II	III			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Контроль – техногенно забруднений ґрунт	100	18,48	15,07	6,73	2,79	51,83	43,07	0,83
300 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	73	13,67	11,20	4,90	9,63	57,63	39,40	0,68
1200 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	95	18,68	10,41	3,70	9,35	53,78	42,14	0,78
2400 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	60	15,51	10,93	5,46	3,05	60,09	34,95	0,58
<i>НІР_{0,5}</i>	<i>10</i>	<i>1,01</i>	<i>0,40</i>	–	<i>1,30</i>	<i>0,64</i>	<i>0,03</i>	<i>1,01</i>

Перерозподіл забруднювачів у ґрунтовій масі та концентрування їх саме у інертній фракції залишку (табл. 4) забезпечує зменшення рухомості та міграції ВМ у системі ґрунт-рослина, відновленню продуктивності рослин (табл. 5–6).

Таблиця 4

Вплив ремедіантів на показник співвідношення вмісту ВМ у колоїдній фракції до вмісту їх у залишку

Варіанти реабілітації	Відношення вмісту ВМ в колоїдній фракції до вмісту їх у залишку		
	Cu	Pb	Cd
Контроль - техногенно забруднений ґрунт	5,89	2,06	17,13
N ₄₅ P ₆₀ + ВМ	4,46	1,83	3,23
N ₄₅ P ₆₀ + ВМ + Fe ²⁺	3,74	1,21	0,59

Таблиця 5

Вплив ремедіантів на урожай ячменю відповідно до рівнів забруднення ґрунту ВМ

Варіанти ремедіації	Урожай ячменю в залежності від рівня забруднення, ц/га	
	помірний рівень	небезпечний рівень
Контроль – техногенно забруднений ґрунт	21,9	18,58
300 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	36,9	20,49
600 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	31,9	19,37
1200 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	22,63	28,29
2400 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	22,82	31,33

Таблиця 6

Вплив комбінацій ґрунтополішувачів на урожай тест-рослин

Середній відносний багаторічний урожай рослин за помірного рівня забруднення ґрунту, %		
FeSO ₄ ·7H ₂ O, кг/га	Без добрив	N ₄₅ P ₆₀
0	100,00	140,40
300	107,55	128,41
600	91,87	136,24
1200	96,41	135,05
2400	91,87	149,73
НІР _{0,5}	34,2	

Максимальні прирости врожаю тест-культури за помірного рівня забруднення отримано у діапазоні внесення 300-600 кг/га FeSO₄ + N₄₅P₆₀, за небезпечного – при 2400 кг/га FeSO₄ + N₄₅P₆₀ (табл. 5–6) застосування сорбент-меліорантів, що пропонується у способі. Відновлення продуктивності тест-рослин відповідає поліпшенню якості врожаю за зменшення надходження ВМ у рослини (табл. 7).

Таблиця 7

Вплив ремедіантів на транслокацію ВМ у рослини ячменю

Варіанти реабілітації	Вміст ВМ в рослинах, мг /100 г сухої речовини		
	Cu	Zn	Cd
1	2	3	4
Контроль – техногенно забруднений ґрунт	3,2	52	0,29

1	2	3	4
300 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	1,9	28	0,21
1200 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	2,8	29	0,12
2400 кг/га FeSO ₄ + N ₄₅ P ₆₀	2,7	26	0,19

Отже, підтверджено високу ефективність внесення сульфату заліза з мінеральними добривами для екологічної реабілітації техногенно забрудненого ВМ ґрунтів за апробації способу у польових умовах, що надає можливість їх впроваджувати як ефективні заходи з відновлення ґрунтів.

ВИСНОВКИ

Відмітними рисами та перевагами запропонованого технічного рішення, у порівнянні з відомими способами та підходами, є наступні:

- забезпечення ефективного зниження токсичності ВМ різних класів небезпечності з оптимальними умовами фізико-хімічної адсорбції переважно Cd, Zn та Cu за одночасного відновлення природних властивостей ґрунту (елементний склад, фізико-хімічні властивості за поліпшення стану органічної речовини і трофічного режиму ґрунту) та створення резерву поживних речовин ґрунту;
- ефективна екологічна реабілітація забруднених ВМ ґрунтів та відновлення природних властивостей ґрунтів та підвищення їх буферної здатності, чим забезпечується зниження їх токсичності у системі ґрунт-рослина, підвищення стійкості рослин до забруднення, відновлення їх елементного складу та збільшення продуктивності;
- зменшення ресурсовитратності та трудомісткості виконання процедур екологічної реабілітації забруднених ґрунтів за різних рівнів забруднення переважно Cd, Zn та Cu в районах інтенсивного впливу сталих джерел техногенних емісій за рахунок точності визначання співвідношення доз структурополіпшувача неорганічного типу і мінеральних добрив та одночасного зниження затрат матеріальних ресурсів внаслідок ефективного впливу запропонованого складу з першого року застосування та пролонгації дії до 5-ти років.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Dovidnyk agronoma po udobrenju, 1962 [Reference agronomist for fertilizing]. Ed. by P. A. Vlasyuk, P. A. Dmitrenko. Dergsilgospvydav, Kiev (in Ukrainian).
- Байрак, М. В., Зуза, В. А., 2001.** Сульфат заліза – меліорант техногенного забруднення ґрунтів [Iron sulphates – soils meliorant in technogenic pollution]. Vestnik KSAU. A series of Soil science and Agrochemistry. 3, 160–162 (in Ukrainian).
- Diagnostika stanu khimichnykh elementiv systemy grunt-roslyna, 2012 [Diagnostics of the chemical elements in the soil-plant system]. Ed. by Fateev, A. I., Samokhvalova, V. L. City Printing house, Kharkov (in Ukrainian).
- DP na vynakhid 55960 UA, 2003. Sposib znyzhenja vmistu rukhomykh form vazhkykh metaliv u tekhnogeno zabrudnenomu grunti [SE for invention 55960 UA, 2003. Method of reducing the heavy metals mobile forms content in technogenic contaminated soils].
- Kramarev, S. M., Nakovski, S. R., Yakovishina, T. F. Publ. 15.04.2003, bul. 4 (in Ukrainian).
- Fateev, A. I., Samokhvalova, V. L., 2012.** Detoxicatsia vazhkykh metaliv u gruntovij systemi [Detoxification of heavy metals in the soil system. Scientific-methodical edition (methodical recommendations)]. Musicdrug, Kharkov (in Ukrainian).
- Metodicheskie rekomendacii po gigienicheskomu obosnovaniu PDK khimicheskikh vetsestv v pochve. 1982 [Methodical recommendations on hygienic substantiation of chemical substances MPCs in the soil] (in Russian).
- Pat. na korysnu model 20299 UA, 2007. Sposib detoxicatsii vazhkukh metaliv u systemi grunt-roslyna [Pat. for useful model 20299 UA, 2007. Method of heavy metals detoxication in the soil-plant system]. Fateev, A. I., Samokhvalova, V. L.; publ. 15.01.2007, bul. 1 (in Ukrainian).

Pat. na korysnu model Pat. for useful model 85002 UA, 2013. Sposib remediatsii tekhnogeno zabrudnenogo vazhkumu metalamu gruntu [Method of soil remediation technogenic contaminated by heavy metals]. Samokhvalova, V. L., Fateev, A. I., Zuza, S. G., Zuza, V. A.; publ. 11.11.2013, bul. 21 (in Ukrainian).

Pat. na korysnu model Pat. for useful model 85544 UA, 2013. Sposib ekologichnoji reabilitatsiji gruntu tekhnogeno zabrudnenogo perevazhno cadmium, svintsem, tsynkom ta khromom [Method of ecological rehabilitation of technogenic soil contaminated primarily cadmium, lead, zinc and chromium]. Samokhvalova, V. L., Fateev, A. I., Zuza, S. G., Zuza, V. A., Gorakina, V. M.; publ. 25.11.2013, bul. 22 (in Ukrainian).

Pat. na poleznuy model 2210438 RU, 2003. Sposob ochistku i rekultivatsii selskokhozystvenykh zemel [Pat. for useful model 2210438 RU, 2003. Method of cleaning and reclamation of agricultural land]. Chernyakhovsky, D. A.; publ. 20.08.2003, bul. 14 (in Russian).

Pat. na poleznuy model 2406579 RU, 2010. Sostav dlja rekultivatsii zagryaznenykh pochv [Pat. for useful model 2406579 RU, 2010. The composition for reclamation of contaminated soils]. Ponomarenko, D. V., Perevalov, S. N., Yashchenko, V. G.; publ. 20.12.2010, bul. 35] (in Russian).

Rozrobyty systemy zakhystu silskogospodarskikh roslyn v zalezhnosti vid pokaznykiv zabrudnenja gruntu v umovakh Donbasu, 2005 [To elaborate the system of agricultural plants protection depending on the indicators of soil pollution in Donbass conditions, 2005: a research report 02.05.05. / NSC "IGA named after A. N. Sokolovsky". Kharkiv. 70 p. № 0104V003682] (in Ukrainian).

Samokhvalova, V. L., 2007. Vykorystanja antydotiv za zabrudnenja systemy grunt-roslyna vazhkhymy metalamy. Povadomlenja 6. Sposib detoksicatsii vazhkykh metaliv [Using of antidotes for heavy metals pollution of the soil-plant system. Message 6. Method of heavy metals detoxication]. Scientific Bulletin of Uzhgorod NU. Series: Biology. 20, 52–59 (in Ukrainian).

Samokhvalova, V. L., 2007. Otdelnye podkhody k phytomeliorsii pochv pri zagryaznenii tjazhelymi metalami [Separate

approaches to phytomelioration of soils heavy metals contamination // Industrial botany: condition and prospects of development. Mat. int. Conf. "Industrial botany: condition and prospects of development", Donetsk]. Donetsk. 387–391 (in Russian).

Samokhvalova, V. L., Fateev, A. I., Zuza, S. G., Zuza, V. A., 2013. Sposib remediatsii tekhnogeno zabrudnenogo vazhkumu metalamu gruntu [Method of remediation of technogenic soil contaminated by heavy metals]. Agrochemistry and Soil science. 80, 101–110 (in Ukrainian).

Samokhvalova, V. L., Fateev, A. I., Zuza, S. G., Zuza, V. A., Gorakina, V. M., 2014. Sposib ekologichnoji reabilitatsiji gruntu tekhnogeno zabrudnenogo perevazhno cadmium, svintsem, tsynkom ta khromom [Method of ecological rehabilitation of technogenic soil contaminated mainly cadmium, lead, zinc and chromium]. Agrochemistry and Soil science. 81, 51–59 (in Ukrainian).

Samokhvalova, V. L., Sukhova, L. A., 2007. Priminenie antidotov pri zagryaznenii systemy pochva-rastenie tjazhelymi metalami. Soobchenie 5. Teoreticheskie podkhody, kriterii i perspektivy razrabotki detoksicantov [Application of antidotes by heavy metals contamination of the soil-plant system. Message 5. Theoretical approaches, criteria and prospects of detoxicants elaboration]. Gruntoznavstvo. 8(3-4), 19–25 (in Russian).

Sokolova T. A., Dronov T. A., Tolpeshta I. I., 2005. Gllilistye mineral v pochvakh [Clay minerals in soils. Tula, Grif&] (in Russian).

Sposoby snyzhenja negatyvnoji dii vazhkykh metaliv na kilkist ta jakist vrozhaju silskogospodarskikh kultur, 2004 [The methods to reduce the negative impact of heavy metals on the quantity and quality of crop, 2004: a research report 02.05.04. / NSC "IGA named after A. N. Sokolovsky". Kharkov, 35 p. № 0104V003682] (in Ukrainian).

Vodyanitsky, Yu. N., 2002. Khimija i mineralogia pochvenogo zheleza [Chemistry and Mineralogy of the soil iron / Yu. N. Vodya-nitsky]. Soil Science Institute named after V. V. Dokuchaev RAAS, Moscow (in Russian).

Vodyanitsky, Yu. N., 2010. Soedinenija zeleza i ikhrol v okhrane pochv [Iron compounds and their role in soil protection / Yu. N. Vodyanitsky]. Soil Science Institute named after V. V. Dokuchaev RAAS, Moscow (in Russian).

Стаття надійшла в редакцію: 25.02.2014

Рекомендує до друку: д-р біол. наук, проф. Н. М. Цветкова